

JP2000290548

Publication Title:

**AQUEOUS PIGMENT INK COMPOSITION AND INK JET RECORDING USING
SAID INK COMPOSITION**

Abstract:

Abstract of JP2000290548

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which shows excellent storage stability, excellent discharge stability and no clogging of a nozzle by making the composition contain neutral or acidic carbon black having a content of Na in a specific range dispersed in an aqueous medium containing water and a wetting agent as major components. **SOLUTION:** An ink composition contains 2 to 15 % by weight of neutral or acidic carbon black pigment having a content of Na of 0 to 25% by weight dispersed in an aqueous medium containing 5 to 30 % by weight of water and a wetting agent including a polyhydric alcohol alkylether or a water-soluble organic solvent therefor. With the composition are further mixed a polyol or a glycolether having solubility in water at 20 deg.C of 0.99 to 28% by weight such as 2-ethyl-1,3-hexanediol or the like, a water-soluble organic solvent such as ethylene glycol or the like and a surface active agent. The carbon black to be used has primary diameter of not more than 40 nm and includes carbon having a carboxylic group introduced by oxidation with hypochlorous acid and anionic carbon obtained by diazonium salt treatment. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290548

(P2000-290548A)

(43)公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00
C 0 9 C 1/48

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00
C 0 9 C 1/48

テ-マコード(参考)

4 J 0 3 7
4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-95577

(22)出願日 平成11年4月1日(1999.4.1)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 山田 郁子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性顔料インク組成物および該インク組成物を使用したインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 記録液に振動や熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録するインクジェット記録に用いた場合に、吐出安定性及び吐出応答性に優れ、ノズル目詰まり、長期にわたる保存安定性といった信頼性を損なうことなく、画像濃度が高く且つにじみの少ない記録物が得られる水性顔料インク組成物および該インク組成物を使用したインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 水、潤滑剤を主成分とする水性液媒体中に、Na含有量が0~0.25%の範囲にある中性または酸性カーボンブラックを含有する水性顔料インク組成物および該インク組成物を使用したインクジェット記録方法。

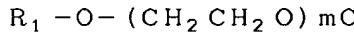
【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、湿潤剤を主成分とする水性液媒体中に、Na含有量が0～0.25%の範囲にある中性または酸性カーボンブラックを含有する水性顔料インク組成物。

【請求項2】 カーボンブラックが、その表面に、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、およびスルホン基よりなる群れから選ばれた少なくとも1種類の官能基またはその塩が結合するように処理されたものであり、かつ該表面処理によって分散剤なしに水に分散および/または溶解可能なものとされたものである請求項1記載の水性顔料インク組成物。

【請求項3】 官能基のカウンターイオンが、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンおよび第4級アンモニウムイオンよりなる群れから選ばれた少なくとも1種のものである請求項2記載の水性顔料インク組成物。

【請求項4】 20°Cの水中において0.99重量%から2.8重量%の間に溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオールおよび/またはグリコールエーテルを含有す



(R₁ : 炭素数6～14の分岐していてもよいアルキル基。)

m : 3～12。

M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン。)

【請求項10】 界面活性剤がポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤であり、かつその含有量が0.05～1.0重量%である請求項8～9のいずれかに記載の水性顔料インク組成物。

【請求項11】 インク組成物の液滴を記録ヘッドから吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～10のいずれかに記載の水性顔料インク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水性顔料インク組成物に関し、とくに吐出安定性及び吐出応答性に優れ、ノズル目詰まり、長期にわたる保存性安定性といった信頼性を損なうことなく、画像濃度が高く、且つにじみの少ない記録物が得られる水性顔料インク組成物、およびインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、筆記具やインクジェットプリンター用の記録液として、黒色染料を含有する水性染料インク組成物が主に用いられてきた。近年に至り、記録画像に耐光性や耐水性を持たせるためにカーボンブラックのような顔料を用いた水性顔料インク組成物が注目されている。この種の顔料インキ組成物には、着色剤用(カラー

る請求項1～3のいずれかに記載の水性顔料インク組成物。

【請求項5】 20°Cの水中において1重量%から4.5重量%の間に溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオールおよび/またはグリコールエーテルを含有する請求項1～4のいずれかに記載の水性顔料インク組成物。

【請求項6】 部分的に水溶性のポリオールが、2-エチル-1,3-ヘキサンジオールである請求項4～5のいずれかに記載の水性顔料インク組成物。

【請求項7】 湿潤剤が、多価アルコールアルキルエーテルおよび/または多価アルコールアリールエーテル水溶性有機溶媒である請求項1～6のいずれかに記載の水性顔料インク組成物。

【請求項8】 界面活性剤をさらに含んでなる請求項1～7のいずれかに記載の水性顔料インク組成物。

【請求項9】 界面活性剤が、下記一般式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩である請求項8記載の水性顔料インク組成物。

【化1】



用)として市販されている種々の銘柄のカーボンブラックが用いられている。これらの中でも酸性カーボンブラックは、中性乃至塩基性のものに比べ水に対する親和性が比較的良好、水性顔料インク組成物等に用いられる。酸性カーボンブラックは、その表面にカルボキシル基のような酸性基が存在すると考えられている。

【0003】これらは一般にオゾン、硝酸、過酸化水素、及び窒素酸化物のような常套の酸化剤を使用する気相又は液相酸化法、或いはプラズマ処理等の表面改質法によって、例えばファーネスブラックのようなカラー用のカーボンブラックを適度に酸化することによって得られる。

【0004】このような従来の酸化カーボンブラック、或いはチャンネルブラックは、ある程度の親水性を示すが、水媒体に対する親和性及び分散安定性が不十分であり、単独では水に分散し難い。そこで、これらを水性顔料インク組成物の着色剤として用いる場合には、水溶性の各種合成高分子及び界面活性剤のようないわゆる顔料分散剤の存在下で分散機を使用して水性媒体中に分散、安定化させる必要がある。

【0005】例えば、特開昭64-6074号、特開平4-149286号公報には、酸性カーボンブラックと分散剤(アニオン系界面活性剤や高分子分散剤)と緩衝液を含む水性顔料インク組成物が記載されている。また、特開平3-210373号公報には、揮発分が3.5～8重量%の酸性カーボンブラックと水溶性樹脂とを含むインクジェット用インク組成物が記載されている。また、特開平3-134073号公報には、中性又は塩基性カーボンブラックと水溶性樹脂とを含むインクジェ

ット用記録液が記載されている。

【0006】一般に、インクジェット記録用インク組成物に於いては、インク吐出ノズルの目詰まりを起こさない、吐出安定性が良い、保存安定性がよい、印字濃度が高い、印字ムラが発生しない、染着性耐水性に優れる、等の諸特性を備えることが要望される。しかしながら、従来の水性顔料インク組成物のように市販のカーボンブラックを使用する場合には、分散剤を形成する樹脂がオリフィス等に付着した後再溶解、再分散されないで、目詰まり及び液滴の不吐出等が生じ易い。

【0007】また、分散剤を含む水性顔料インク組成物は粘調なので、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗をおこし吐出が不安定になりスムーズな記録が困難となる。これらの欠点を解決するため、特願平8-98436号等において、顔料分散剤を含まない水性顔料インク組成物が開示されている。しかし、ここに記載の水性顔料インク組成物では、カーボンブラックは粒子径300nm以下という微細な粒子に微分散された状態で水性顔料インキ組成物中に存在する。しかしながら、着色剤としてのカーボンブラックは、一般に、粒子径が小さくなるほど赤味になり、カーボンブラック濃度を増やしても記録物の濃度が十分にあがらないという問題を有する。このため従来の水性顔料インキ組成物では、記録物の濃度を十分に高めることが困難である。また、これらは染料インキ組成物に比べ印字ムラが生じ易く、印字に濃淡が発生してしまう等の欠点を有する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、記録液に振動や熱エネルギーを与えて液滴を発生させ記録するインクジェット記録に用いた場合に、吐出安定性及び吐出応答性に優れ、ノズル目詰まり、長期にわたる保存安定性といった信頼性を損なうことなく、画像濃度が高く且つにじみの少ない記録物が得られる水性顔料インク組成物を提供することにより上記従来技術の問題を解決することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水、湿潤剤を主成分とする水性液媒体中に、Na含有量が0～0.25%の範囲にある中性または酸性カーボンブラックを含有させることにより、吐出安定性及び吐出応答性に優れ、また、ノズル目詰まり等の信頼性が高い水性顔料インク組成物が得られることを見出し、本発明に到達することが出来た。すなわち、本発明の特徴の一つは、水性顔料インク組成物の顔料として、Na含有量が0～0.25%の中性または酸性カーボンブラックを用いることにあり、Na含有量が0.25%、特に0.3%以上となるとヘッドの目詰まりが多発しやすい。

【0010】本発明の水性顔料インク組成物に含まれる中性または酸性カーボンブラックは、カーボンブラック

表面にある特定の官能基を化学的に結合させるか、あるいはまた、次亜ハロゲン酸および/またはその塩を用いて湿式酸化処理して得られる反応生成物である。本発明で用いる中性または酸性カーボンブラックの原料となるカーボンブラックは、一般に天然ガスや液状炭化水素(重油やタール等)を熱分解または不完全燃焼させて得られる炭素粉末である。これには、チャーンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック;酸性カーボンブラック、中性カーボンブラック、塩基性カーボンブラック;C.I.ピグメントブラック6, 7, C.I.ピグメントブラック10などと一般に呼ばれるもの等が含まれる。

【0011】本発明に用いられる原料としてのカーボンブラックの粒子径は、1次粒子径40nm以下、好ましくは30nm以下、更に好ましくは30～10nmを有する。1次粒子径40nm以上では、元のカーボンブラック自体、着色力が低く、記録物の光学濃度(反射濃度)が低下する。

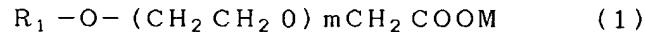
【0012】本発明の水性顔料インク組成物は、少なくとも顔料、湿潤剤、水を含んでなり、さらに前記顔料は分散剤なしに水に分散及び/または溶解が可能なものであることを特徴とする。本発明において、顔料が分散剤なしに水中に安定に存在している状態を「分散および/または溶解」と表現する。物質が溶解しているか、分散しているのかを明確に区別することが困難な場合も少なくないが、本発明にあっては、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料である限り、その状態が分散か、溶解かを問わず、そのような顔料を利用可能である。したがって、本明細書において、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料を水溶性顔料ということがあるが、顔料が分散状態にあるものまでも排除することを意味するものではない。

【0013】本発明において好ましく用いられる上記顔料は、例えば特開平8-3498号公報記載の方法によって得ることできる。また、上記顔料として市販品を利用することも可能であり、好ましい例としてはキャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製のCAB-O-JET 200、300、IJX-181、157、164やオリエント化学工業株式会社製のマイクロジェットCW1または2が挙げられる。またこれらは従来からの公知の下記の方法により、酸性カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダ処理により酸化したカルボン酸基が導入されたカーボンやアントラニル酸をジアゾ化したジアゾニウム塩でカーボンを処理して得られるアニオン性カーボンを用いることができる。本発明ではこれら分散液のNaイオン濃度を電気透析法等により調整する工程を設けることで吐出安定性を得ることができる。電気透析の装置としては登録特許第2805053号公報に挙げられるような構成のものが用いられ、本発明では旭化成製のマイクロ・アシライザーを用いた。インク組成物へ

の顔料の添加量は、2~15重量%が好ましく、より好ましくは4~10重量%程度である。

【0014】本発明の水性顔料インク組成物として、20°Cの水中において、0.99重量%~28重量%の間に溶解度を有する、部分的に水溶性のポリオール及び/またはグリコールエーテルを含有させたものが好ましい。溶解度が0.99重量%未満では保存時の温度変化が大きい場合に分離等が起こり物性が変化し易く、28重量%を越えるものでは紙への十分な親和力が得られず、乾燥性が悪い。より好ましくは1重量%~4.5重量%とすると高速印字での速乾性を得ることができる。前記ポリオール及び/またはグリコールエーテルとしては、具体的には、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、エステルジオール204、すなわちHOCH₂C(CH₃)₂CH₂OCOC(CH₃)₂CH₂OH、ヘキシルセルソルブすなわちC₆H₁₂OCH₂CH₂OH、ヘキシルカルピトール、すなわちC₆H₁₃O(C₂H₄O)₂H等々が挙げられるが、特に2-エチル-1,3-ヘキサンジオールがより好ましい。2-エチル-1,3-ヘキサンジオールを添加することにより、にじみを低減することが可能となり、また吐出安定性及び吐出応答性を向上させることができる。

【0015】また、本発明の水性顔料インク中に含有される湿潤剤としては、多価アルコールアルキルエーテル及び/または多価アルコールアリールエーテル水溶性有機溶媒が好ましい。これら湿潤剤を含有することにより、インクの水分蒸発を防止し、インク吐出口での着色剤の析出、粘度上昇による吐出不良をさらに良く抑制することができ吐出信頼性の高いインクセットを提供することができる。前記多価アルコールアルキルエーテル類としては例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエー



(R₁ : 炭素数6~14の分岐してもよいアルキル基、m : 3~12。)

M : アルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、アルカノールアミン。)

上記界面活性剤を用いることにより、記録紙に対するインクの浸透性を高め、特に記録紙上での縦方向への浸透性を高めることができとなり、速乾性で、文字にじ

テル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられ、多価アルコールアリールエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。これら水溶性有機溶媒のインク中の含有量としては、5~30wt%が好ましく、さらに好ましくは、10~30wt%である。30wt%以上添加すると、水性インクの粘度が高くなってしまい、吐出安定性に影響を与えることが多い。

【0016】また、インクの水分蒸発を防止する目的として上記水溶性有機溶媒と組み合わせて用いられる水溶性有機溶媒としては例えば、下記に示す水溶性有機溶媒が挙げられる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタム等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、レーブチロラクトン等である。

【0017】本発明の水性顔料インク組成物においては、該水性顔料インク組成物中にさらに界面活性剤を含有させても良く、該界面活性剤としては、特に下記一般式(1)で示される、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩を含有することを特徴とする。

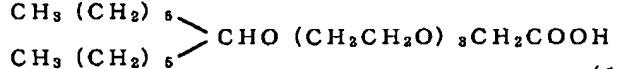
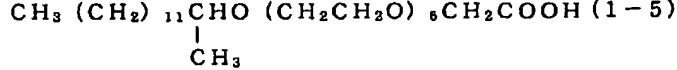
【化2】

み、境界にじみをさらに低減させた高品位な画像を得ることが可能となる。前式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩の具体例を遊離酸型で下記に示すが、これらに限定されるものではない。

【0018】

【化3】

一般式1の具体例



【0019】界面活性剤の含有量としては、0.05重量%～10重量%が適当であり、0.1重量%～6重量%が好ましく、さらに好ましくは0.1重量%～3重量%である。界面活性剤の含有量が0.05重量%より少ない場合は記録紙への浸透性を十分に高めることができない。10重量%より多い場合、化合物自体が低温で析出しやすかったりと信頼性が悪くなる。

【0020】前式(1)で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩と組み合わせて、また、単独で用いることの出来る界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤の他に、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。

CAB-O-JET 200を電気透析処理したもの (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製)	5重量%
グリセリン	5重量%
ジエチレングリコール	15重量%
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2重量%
2-ピロリドン	2重量%
界面活性剤(具体例1-1)	0.3重量%
イオン交換水	残量

【0023】実施例2

物を得た。

下記处方を用いる以外は実施例1と同様にレインク組成

CAB-O-JET 200を電気透析処理したもの (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製)	5重量%
グリセリン	5重量%
ジエチレングリコール	15重量%
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.5重量%
2-ピロリドン	2重量%
界面活性剤(具体例1-1)	0.5重量%
イオン交換水	残量

【0024】実施例3

組成物を調整した。

下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にしてインク

酸性カーボンを次亜塩素酸で処理し得られたカルボン酸基を有するカーボンを電気透析処理したもの (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製)	5重量%
グリセリン	5重量%
ジエチレングリコール	15重量%
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	1重量%
2-ピロリドン	2重量%

界面活性剤（具体例1-1）
イオン交換水

【0025】比較例1

実施例1において、IJX-181をCAB-O-JET200（スルホン基付加型）に変えた以外は実施例1と同様にしてインク組成物を得た。

【0026】比較例2

実施例2において、IJX-157をCAB-O-JET300（カルボキシル基付加型）に変えた以外は実施例2と同様にしてインク組成物を得た。

【0027】比較例3

実施例3において、IJX-164をCAB-O-JET300（カルボキシル基付加型）に変えた以外は実施例3と同様にしてインク組成物を得た。

【0028】実施例1～3、比較例1～3について下記評価を実施した。

(1) Na含有量

実施例1～3、比較例1～3に用いた顔料中に含有されるNa量について、プラズマ発光分光分析にて絶対検量線方法を用いて定量測定を行った。

(2) 画像の鮮明性

インクジェットプリンターMJ930C（セイコーエプソン社製）にて下記各紙に印刷を行った。印刷パターンは、Y, M, Cの各カラーインクは100% dutyで印字し、文字をブラックインクで同時に印刷した。インク吐出量は0.07 μg/dot、密度は360 dpiとした。またキャノン社製バブルジェット方式のインクジェットプリンターBJC430のBKカートリッジにインクをつめ、記録密度360 dpiでべた及び文字を印字した。印字乾燥後、2色重ね部境界にじみ、画像にじみ、画像濃度を目視、及び反射型カラー分光測色濃度計（X-Rite社製）により評価した。

0. 3重量%
残量

【0029】用いた用紙、判定基準を以下に示す。

- ①マイペーパー（株式会社リコー製）
- ②紙源S・再生紙（株式会社リコー製）
- ③PB紙（キャノン株式会社製）
- ④マルチエース（ゼロックス株式会社製）
- ⑤やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）
- ⑥LH紙（ゼロックス株式会社製）
- ⑦Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）
- ⑧Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

【0030】判定基準

- ◎：全紙滲みの発生なく鮮明な印刷である。
- ：一部の用紙（再生紙）にひげ状の滲みの発生がある。
- △：全紙にひげ状の滲みの発生がある。
- ×：文字の輪郭がはっきりしないほど滲みが発生している。

【0031】(3) 保存安定性

各インク組成物をポリエチレン容器にいれ、-20°C、5°C、20°C、70°Cの各条件にて3ヶ月保存した後、表面張力、粘度及び沈殿物析出の有無を評価した。どの条件で保存しても物性等に変化のないものを○とした。

【0032】(4) 印字休止時の信頼性

リコー製プリンターIPSIO Jet300のヘッドを用いて、プリンター動作中にキャップ、クリーニング等が行われない状態でどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間（秒）で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。上記評価結果を表1に示す。

【表1】

	顔料中の Na含有 量(%)	フェザ リング	カラ ーブリード	画像濃度	保存性	信頼性 (sec)
実施例1	0.120	◎	◎	1.57	○	600
実施例2	0.143	◎	◎	1.59	○	600
実施例3	0.111	◎	◎	1.53	○	500
比較例1	0.308	○	○	1.21	析出物有り	100
比較例2	0.303	○	△	1.32	析出物有り	150
比較例3	0.303	○	○	1.34	析出物有り	110

【0033】

【効果】水、湿潤剤を主成分とする水性媒体中に、Na含有量が0～0.25%の範囲にある中性または酸性カーボンブラックを含有する水性顔料インク組成物を用い

ることにより、吐出安定性及び吐出応答性に優れ、ノズル目詰まり、長期にわたる保存安定性といった信頼性を損なうことなく、画像濃度が高く且つにじみの少ない記録物を得ることが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 有田 均	F ターム(参考) 4J037 AA02 CB04 CB07 CC25 DD05
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式	DD23 DD24 EE02 EE19 EE28
会社リコー内	EE43 FF05 FF09 FF15 FF23
(72)発明者 小西 昭子	4J039 BA04 BA29 BC06 BC07 BC09
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式	BC10 BC11 BC12 BC13 BC19
会社リコー内	BC31 BC33 BC35 BC36 BC37
(72)発明者 小谷野 正行	BC50 BC51 BC54 BC55 BC56
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式	BE01 BE22 CA03 CA06 EA19
会社リコー内	EA41 EA42 EA44 EA46 EA47
	GA24